

УДК 621.745.55

Ямшинський М. М., Федоров Г. Є., Платонов Є. О.

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ХРОМОАЛЮМІНІЄВИХ СТАЛЕЙ

До матеріалів, які працюють в умовах високих температур та агресивних середовищ, пред'являють такі вимоги: вони повинні мати високі температуру плавлення, окалиностійкість і термостійкість та задовільні ливарні властивості [1]. Такими матеріалами можуть бути хромоалюмінієві сталі, які у порівнянні з хромонікелевими, не мають у своєму складі дорогих і дефіцитних елементів, а термін експлуатації виготовлених із них деталей, як показала тривала апробація на теплових електростанціях України, в 4–6 разів довший [2]. Проблемою залишається оптимізація хімічного складу хромоалюмінієвих сталей залежно від умов експлуатації литих деталей, їх маси, геометрії і габаритних розмірів. Наприклад, аналізом експлуатації насадок пальників котлоагрегатів на теплових електростанціях України установлено, що термін їх роботи становить 5,5–6,5 років, у той час як міжремонтний період експлуатації котлоагрегатів – 3,5–4,0 роки [3–4]. Отже перед експлуатаційниками постає дилема: під час проведення капітальних ремонтів залишати деталі, які знаходяться ще в робочому стані, чи замінювати їх новими. У першому випадку через певний час такі деталі закінчують ресурс своєї роботи, а це сприяє погіршанню режимів роботи котлоагрегату та зниженню коефіцієнта його корисної дії, що призводить до підвищення витрат палива на одиницю електроенергії. У другому випадку заміна, ще придатних до експлуатації деталей призводить до невиправданих перевитрат дорогих легувальних елементів. Зрозуміло, що оптимальним був би такий варіант, при якому співпадали б терміни експлуатації жаростійких деталей з міжремонтним періодом роботи котлоагрегатів.

Для вирішення цієї проблеми в роботі поставлені наступні задачі:

- дослідити окалиностійкість хромоалюмінієвих сталей залежно від їх хімічного складу і умов експлуатації;
- визначити оптимальний хімічний склад жаростійкої сталі для виливків, що працюють в умовах високих температур та агресивних середовищ.

Метою роботи є необхідність дослідження впливу хрому, алюмінію і титану на кінетику окиснення та окалиностійкості хромистих сталей у різних газових середовищах за високих температур.

Для визначення окалиностійкості сталей виготовляли зразки діаметром $10 \pm 0,2$ мм та висотою $20 \pm 0,5$ мм, які випробовували на окалиностійкість відповідно до вимог ГОСТ 6130-71. Аналізом експлуатації насадок котлоагрегатів установлено, що максимальна їх робоча температура досягає 1250 °С, тому нами вибрані дві критичні точки – це 1200 °С та 1300 °С. Такий вибір дає наочну характеристику окалиностійкості як у межах робочих температур насадок, так і при їх перевищенні.

Окалиностійкість досліджували гравіметричним методом за збільшенням маси зразків після їх витримання в заданих умовах протягом 100 год. Як кількісний показник окалиностійкості (q) приймали величину, яка характеризує збільшення маси зразка на одиницю його поверхні протягом певного часу і виражається в $\text{мг/см}^2\cdot\text{год}$. Окалиностійкість розраховували за параметричним методом. Розраховування окалиностійкості полягає у визначенні виразу для параметра і рівняння окалиностійкості [1], тобто у знаходженні рівняння, яке пов'язує характеристику окалиностійкості металу (питоме збільшення маси p) з параметром окалиностійкості:

$$q = f(p). \quad (1)$$

Фізичний зміст параметра окалиностійкості – це фізична величина, швидкість зміни якої в часі пропорційна (за модулем) істинній швидкості окиснення металу, розрахованої за величинами відносних збільшень маси.

Взагалі оцінку жаростійкості матеріалу визначають через кінетичні залежності при декількох температурах та проводять досліди при чотирьох температурах, що дає достатньо надійну та наочну характеристику матеріалу при звичайних методах оцінки його жаростійкості, проте загальний обсяг досліджень буде дуже великий. Суттєвою перевагою параметричних діаграм є те, що однією лінією на ній відображено уся безліч результатів випробовувань металів на окислювальність за умов різних температур і при різній тривалості випробовувань. За допомогою параметричних діаграм можна визначити збільшення маси або глибину корозії при будь-яких заданих значеннях температури та часу експлуатації металу [1]. Попередніми дослідженнями авторів [2–5] підтверджено доцільність використання хромоалюмінієвих сталей для виготовлення жаростійких литих деталей, які працюють в агресивних середовищах за температур до 1250 °С.

Важливою задачею під час виготовлення якісних виливків із хромоалюмінієвих сталей є вибір оптимального співвідношення основних компонентів, які забезпечували б одержання високоякісних виливків [5]. До цих компонентів відносять хром, алюміній, титан, вуглець.

Хром є основним елементом, який входить до складу жаростійких сталей та сплавів. Збільшення його вмісту в залізі зсуває початок інтенсивного окиснення сталі в бік більш високих температур [6]. Отже із збільшенням вмісту хрому зменшується товщина плівки, яка утворюється на поверхні виробу.

Алюміній – найефективніший елемент, що підвищує жаростійкість заліза і залізохромистих сплавів. Маючи високу хімічну активність, алюміній ефективно реагує з киснем і утворює на поверхні виробу міцну захисну плівку оксидів Al_2O_3 з температурою плавлення 2050 °С. Висока швидкість дифузії алюмінію у фериті і мала провідність оксидного шару Al_2O_3 (Cr_2O_3 , FeO) [7] обумовлюють після введення в хромисту сталь алюмінію значне зниження швидкості утворення окалини. У цьому випадку на поверхні металу формується окалина із оксидів хрому та алюмінію.

Титан все частіше використовують для покращання жаростійкості та жароміцності сталей, оскільки він нейтралізує шкідливий вплив вуглецю. Титан утворює стійкі карбіди, температура плавлення яких досягає 3140 °С.

Для вирішення поставленого завдання досліджена залежність властивостей хромоалюмінієвої сталі від її хімічного складу за основними компонентами. Локальну область визначення факторів установили на основі попередніх досліджень [2, 3]. Вона становить: для хрому – 23–28 %, для алюмінію – 1,8–3,0 %. Хром та алюміній є основними легувальними елементами, які забезпечують високу окислювальність сталей. Роль цих елементів полягає в тому, що вони змінюють склад, структуру й властивості окалини, що утворюється на поверхні виробу, а отже, і швидкість його окиснювання. Проте дотепер не встановлено оптимальне співвідношення цих елементів, при якому б утворювалася стабільна, міцна та щільна захисна плівка, яка забезпечувала б максимальну окислювальність виробів.

Для визначення оптимальних концентрацій хрому і алюмінію в жаростійких сталях вивчена їх окислювальність із вмістом хрому в діапазоні концентрацій від 17 до 35 % та алюмінію – до 7 % при середньому вмісті вуглецю 0,35–0,40 %.

Результати визначення окислювальності досліджених сталей в атмосфері повітря за 1200 °С показано на рис. 1. Аналізом результатів установлено, що збільшення вмісту алюмінію різко підвищує окислювальність (зменшує приріст маси) усіх досліджених сталей. Для забезпечення досить високої окислювальності (збільшення маси на 4–6 мг/см² за 100 год) сталь має вмістити 25–35 % хрому та 2–4 % алюмінію. Подальше підвищення алюмінію в цих сталях практично не впливає на їх окислювальність за даних умов. Збільшення концентрації алюмінію в хромистих сталях з урахуванням їх ливарних властивостей можна рекомендувати тільки для підвищення робочої температури під час виготовлення жаростійких виливків простої конфігурації.

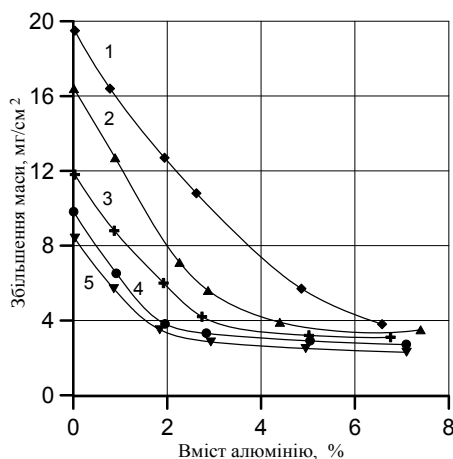


Рис. 1. Окалиностійкість хромистих сталей залежно від вмісту в них алюмінію (умови випробувань: атмосфера – повітря; температура – 1200 °С; тривалість – 100 год):

1 – 17 % Cr; 2 – 22 % Cr; 3 – 25 % Cr; 4 – 29 % Cr; 5 – 35 % Cr

Мінімальний вміст хрому в сталі для утворення на поверхні виробу захисної оксидної плівки Cr_2O_3 має бути не менше 18–20 %. Рентгенографічним і мікрохімічним аналізами оксидів, які утворюються на поверхні виробу, виготовленого зі сталі, легованої 17 % Cr та 2–4 % алюмінію, встановлено, що така сталь не може бути використана для виготовлення литих деталей, які працюють при температурах вищих за 1000 °С, оскільки окалина крім вкраплин оксидів Cr_2O_3 і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вмістить значну кількість заліза переважно у вигляді шпінелі $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. Захисні властивості такої плівки гірші, ніж плівки на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ або шпінелі $\text{CrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Дослідженнями оксидів, що утворилися на поверхні виробів, виготовлених із сталей з 25–30 % Cr та 2–3 % Al, встановлено, що захисна плівка складається на 95–97 % з оксидів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На внутрішній поверхні плівки, тобто на межі поділу «метал-оксид», виявлено підвищений вміст оксиду Cr_2O_3 і тільки до 1,0–1,5 % оксидів заліза. Ці дані повною мірою узгоджуються з результатами багатьох попередніх досліджень, якими встановлено, що під час окиснювання виробу, виготовленого із сталі з 25 % Cr, 5 % Al і 0,1 % C, на його поверхні утворюється окалина, що складається на 98,7 % з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8, 9]. Така оксидна плівка має високі захисні властивості внаслідок низької іонної провідності $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, тому виробу тривалий час можуть працювати за температур 1250 °С і вищих.

Дослідженнями кінетики окиснювання сталі 35Х30Л (рис. 2) встановлено, що підвищення до 3 % алюмінію супроводжується істотним зниженням швидкості окиснювання

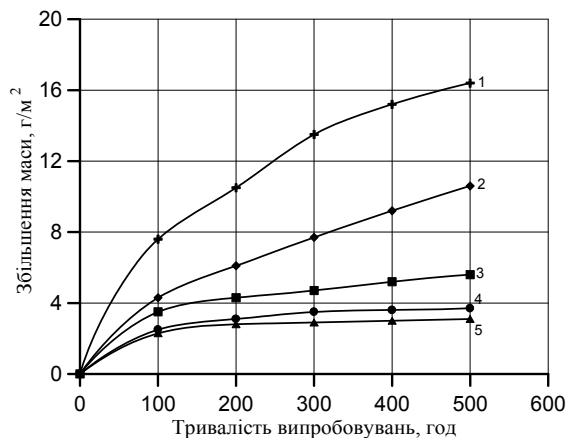


Рис. 2. Кінетичні криві окиснення хромистої сталі 35Х30Л залежно від вмісту в ній алюмінію:

1 – 0,92 % Al; 2 – 1,96 % Al; 3 – 2,84 % Al; 4 – 5,05 % Al; 5 – 7,10 % Al

металу. Так, окислюваність сталі з 0,92 % алюмінію нижча, ніж такої ж сталі із вмістом 1,96 або 2,84 % алюмінію. Це можна пояснити підвищеною швидкістю окиснювання металу при порівняно невеликих концентраціях алюмінію через недостатню його кількість у твердому розчині та повільній дифузії до поверхні виробу в процесі його експлуатації, а також утворенням не суцільної плівки. Слід зазначити, що на поверхні зразків із сталі, що вмістить до 1 % алюмінію, утвориться так звана «виразкова корозія» через недостатню кількість алюмінію. Такий характер окиснювання є небезпечним для жаростійких сплавів.

Із зміною вмісту в сталях алюмінію змінюється й закономірність окиснювання. Якщо для сталі 35Х30ЮЛ окиснення здійснюється за законом, що наближається до параболічного, то для сталі 35Х30Ю2Л більш справедливим є логарифмічний закон.

Вивченнями кінетики окиснювання жаростійких сталей, їхньої структури й властивостей оксидних плівок встановлено, що в сплавах системи Fe–Cr–Al на початку окиснення (перші 10–15 хв) на поверхні виробу утворюється шар оксидів, вміст металів в якому приблизно відповідає хімічному складу сталі. Під час «інкубаційного» періоду (20–10 хв) з металу в окалину дифундує алюміній, що має високу дифузійну здатність і термодинамічну активність, і меншою мірою – хром. Відносна кількість фаз, що утворилися на початку окиснювання, починає змінюватися в бік збільшення кількості оксидів Al_2O_3 та Cr_2O_3 . Кінцеве співвідношення цих оксидів в окалині після завершення «інкубаційного» періоду залежить від вмісту хрому та алюмінію в сталі і температури окиснення.

Надійніше всього захищає поверхню виробу від інтенсивного окиснення при високих температурах плівка, що складається:

- із Cr_2O_3 із внутрішніми оксидними частками Al_2O_3 – при високому вмісті хрому (> 24 %) і низькому – алюмінію (не більше 1,5 %);
- із шпінелі $(Al, Cr)_3 O_4$ із краплинами оксидів заліза та хрому, а також їх розчинів – при високому вмісті в сталі хрому (> 25 %) і алюмінію – від 1,5 до 3,0 %;
- із $\alpha-Al_2O_3$ – при високому вмісті хрому (> 27 %) і алюмінію (> 3 %).

Сталі, на поверхні виробів із якими утворюється захисний оксидний шар, що складається з $\alpha-Al_2O_3$, мають найвищу окислюваність. Їх можна використовувати для виготовлення литих деталей, які працюють за температур до 1300–1350 °С.

Таким чином, можна зробити висновок, що провідна роль у процесах окиснення належить співвідношенню в сталях хрому та алюмінію. Отже, найвищі захисні властивості має плівка, що утворюється при температурах 1200–1300 °С на поверхні виробу, виготовленого із хромоалюмінієвої сталі, якщо в ній відношення хрому до алюмінію становить 7–8, тобто при вмісті 23–25 % хрому і близько 3 % алюмінію.

Можна припустити, що підвищення в сталі вмісту хрому для покращання ливарних і механічних властивостей і деяке зменшення вмісту алюмінію будуть призводити до іншого відношення хрому до алюмінію, що буде сприяти утворенню на поверхні виробу оксидної плівки типу 2.

Під час спалювання палива (наприклад, на теплових електростанціях) утворюється суміш газів CO_2 , CO , H_2O (пара) і N_2 . На металеві матеріали кожний із цих газів (або їх суміші) діє агресивніше, ніж перегріте повітря. Із збільшенням вмісту алюмінію окислюваність хромистої сталі зростає у всіх досліджених середовищах, особливо після підвищення концентрації алюмінію до 3,0 % (рис. 3). Незважаючи на те, що процеси взаємодії елементів сталі із середовищами, що окиснюють, різні, склад і структура оксидних плівок практично однакові. Вміст оксидів заліза в окалині збільшується тільки на 1,0–1,5 %. Окалина складається на 90–95 % з $\alpha-Al_2O_3$. Найбільш агресивним середовищем є водяна пара. Таким чином, хромоалюмінієві сталі з високим вмістом хрому і вмістом 1,5–3,0 % алюмінію мають високо-температурну корозійну стійкість у середовищах, які вміщують вуглекислий газ і водяну пару. Вироби, виготовлені із цих сталей, можуть працювати в таких умовах за температур до 1200–1250 °С.

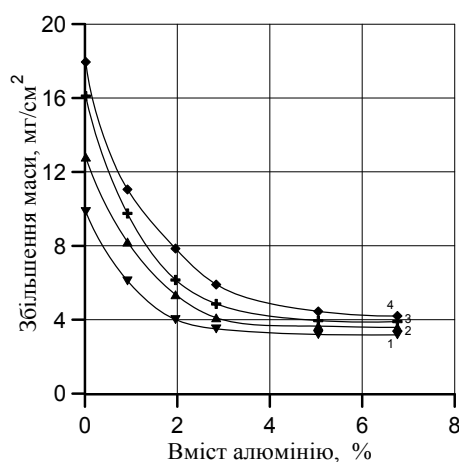


Рис. 3. Окалиностійкість хромистої сталі 35Х30Л залежно від вмісту алюмінію у середовищах (температура випробовування – 1250 °С, тривалість – 100 год):

1 – повітря; 2 – повітря + 25 % H₂O; 3 – повітря + 45 % CO₂; 4 – повітря + 45 % H₂O

Шкідливий вплив вуглецю на окалиностійкість сталі можна частково або повністю нейтралізувати додаванням у розплав активних карбідоутворюючих елементів. Аналізом термодинамічних властивостей хімічних елементів встановлено, що найбільш перспективним для цього є титан. На жаль, у літературі відсутні дані щодо впливу титану на окалиностійкість хромоалюмінієвих сталей.

Для встановлення істини в цьому питанні досліджено спільний вплив вуглецю та титану на окалиностійкість хромоалюмінієвої сталі із вмістом 30 % хрому і 2 % алюмінію. Вуглець змінювали в діапазоні концентрацій від 0,08 до 0,81 %, а титан – до 0,61 %. Сприятливу дію титану на окалиностійкість можна пояснити тим, що крім вивільнення частини хрому, що має утворювати карбіди, відбувається утворення захисної плівки за участю оксидів титану. Така плівка має більш високі захисні властивості, оскільки титан знижує дифузійну рухливість заліза у фериті і цим зменшує кількість його оксидів в окалині. Це підтверджено результатами мікрохімічного аналізу оксидних плівок: за вмісту 0,25 % титану в сталі виявлено 0,5–0,6 % його оксидів, а кількість оксидів заліза в порівнянні з окалиною, що при цьому утворюється на зразках із сталі без титану, зменшилась з 2,35–2,60 до 1,60–1,75 %. Отже, в хромоалюмінієвих жаростійких сталях із середнім вмістом вуглецю (0,30–0,40 %) оптимальною добавкою титану можна вважати 0,25–0,45 %. Підвищення вмісту титану в сталях вище оптимального супроводжується збільшенням його кількості в оксидних плівках, тому окалиностійкість сплаву знижується.

Теоретичний і практичний інтерес представляють дослідження кінетики окиснення сталей із хромом та алюмінієм, які вміщують у своєму складі титан у рекомендованому діапазоні концентрацій. Аналіз результатів досліджень показує, що інкубаційний період окалиноутворення характеризується не параболічним, а логарифмічним законом окислювання (рис. 4). Наявність такої закономірності в початковий період високотемпературної корозії можна пояснити тим, що окиснення контролюється процесом переносу електронів і катіонів крізь плівку та утворенням великої кількості внутрішньокристалічних дефектів, які значною мірою знижують швидкість дифузії до поверхні хрому та алюмінію. Окиснення за логарифмічним законом триває доти, поки товщина оксидної плівки не стане більшою просторового негативного заряду, що виникає на поверхневому шарі плівки. Після перевищення цієї величини переважним процесом стає реакційна дифузія, а кінетична закономірність окиснення з логарифмічної переходить у параболічну. Вміст у сталі до 0,25 % титану позитивно впливає на швидкість високотемпературної корозії, оскільки він підвищує захисні властивості оксидної плівки за температур 1250 °С і сприяє уповільненню процесів газової корозії. При цьому інкубаційний період утворення оксидної плівки скорочується. Вплив титану на початкову

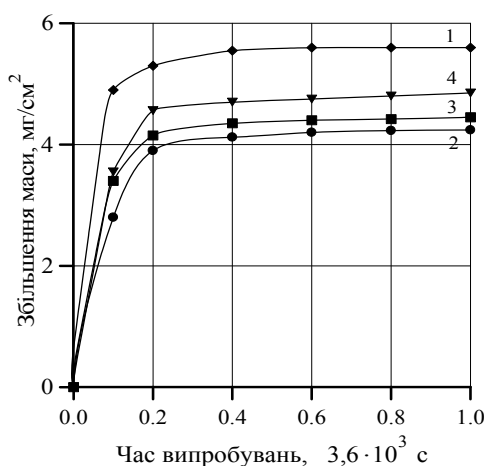


Рис. 4. Кінетична залежність окиснення сталі 35Х30Ю2Л за температур 1250 °С:
1 – без титану; 2 – 0,25 % Ti; 3 – 0,39 % Ti; 4 – 0,61 % Ti

стадію окиснення можна пояснити ще й тим, що цей елемент, маючи менший іонний радіус у порівнянні з іонними радіусами заліза, зменшує кількість міжвузлових аніонів та аніонних вакансій. Ріст окалини з електронною провідністю в результаті дифузії аніонів по аніонних вакансіях кристалічних ґраток у напрямку поверхні металу ускладнюється і, відповідно, зменшується швидкість газової корозії в цілому. При підвищенні вмісту титану до 0,6 % спостерігається деяке погіршення окалинотійкості. Це можна пояснити ймовірним насиченням поверхні зразка азотом з атмосфери повітря та утворенням міцної сполуки – нітриду титану, що значною мірою сповільнює дифузію алюмінію з підоксидних шарів до поверхні. У результаті цього окалина збіднюється вмістом Al_2O_3 , що й супроводжується погіршенням окалинотійкості. У зразках без титану спостерігається деяке зниження окалинотійкості внаслідок відсутності позитивного його впливу на склад оксидної плівки, проте опір високотемпературної корозії сталей із хромом та алюмінієм і у цьому випадку залишається високим.

ВИСНОВКИ

Дослідження кінетики окиснення хромоалюмінієвих сталей доказало, що інкубаційний період утворення окалини складає 20–30 хв. За цей період утворюється окалина необхідної товщини, яка надалі захищає виріб від окиснення. Збільшення кількості алюмінію в сталі призводить до зміни закону окиснення. Залежно від умов експлуатації та розмірів виробів вмістом хрому та алюмінію можна варіювати в заданих межах окалинотійкість. Результати досліджень дають змогу побудувати номограми для визначення окалинотійкості при заданих температурах і термінах експлуатації виробів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Никитин В. Н. Расчет жаростойкости металлов / В. Н. Никитин – М. : Металлургия 1976 – 208 с.
2. Федоров Г. С. Технологические свойства литейных жаростойких хромоалюминиевых сталей. Диссертация на соискание ученой степени жаростойких технических наук. – К., 1977. – 208 с.
3. Ващенко К. И. Безникелевая жаростойкая сталь для жарост, работающих при переменных температурах до 1200°С. / К. И. Ващенко, В. Я. Жук, В. А. Лютый // Литейное производство. – 1970. – № 4. – С. 28–32.
4. Хромоалюминиевые стали для изготовления жаростойких деталей теплоэнергооборудования. / В. А. Лютый, Е. А. Платонов, Г. С. Федоров, А. Е. Кузьменко // Литейное производство. – 2001, № 4. – С. 13–15.
5. Ямшинский М. М. Вдосконалення технології виплавлення жаростійких хромоалюмінієвих сталей / М. М. Ямшинский // Металознавство та обробка металів. – 2003, № 1. – С. 42–43.
6. Акимов П. В. Учение о коррозии и защита металлов / П. В. Акимов – М. : Металлургиздат 1949 – 170 с.
7. Францевич И. Н. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / И. Н. Францевич, Р. Ф. Войтович, В. А. Лавренко – К. : Гостехиздат 1963 – 102 с.
8. Корнилов И. И. Железные сплавы. Т.1./ И. И. Корнилов – М. : Изд-во АН СССР, 1945. – 192 с.
9. Бенар Ж. Окисление металлов. Теоретические основы / Ж. Бенар – М. : Металлургия 1968 – 499 с.